

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/39842 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. August 1999 (12.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00050 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 1999 (05.02.99) (30) Prioritätsdaten: 281/98 5. Februar 1998 (05.02.98) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMPA ST. GALLEN EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALT [CH/CH]; Lerchenfeldstrasse 5, CH-9014 St. Gallen (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOSER, Eva, Maria [CH/CH]; Gütschstrasse 32, CH-8122 Binz (CH).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLAR POLYMERIC COATING (54) Bezeichnung: POLARE POLYMERARTIGE BESCHICHTUNG (57) Abstract <p>The coating of substrates, particularly polymers and ceramic or metal substrates, for the production of a polar, polymeric coating is conducted by plasma polymerization. The process gas used for this purpose is free from water or water vapor and contains at least one organic compound, in addition to an inorganic gas and/or carbon monoxide and/or carbon dioxide and/or ammonium and/or nitrogen and/or another gas containing nitrogen.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Beschichtung von Substraten, wie insbesondere Polymeren sowie keramischen oder metallischen Substraten, für die Herstellung einer polaren, polymerartigen Beschichtung erfolgt mittels Plasmapolymerisation. Das dabei verwendete Prozessgas ist wasserfrei bzw. wasserdampffrei und enthält mindestens eine organische Verbindung sowie zusätzlich ein anorganisches Gas und/oder Kohlenmonoxyd und/oder Kohlendioxyd und/oder Ammoniak und/oder Stickstoff und/oder ein anderes stickstoffhaltiges Gas.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polare polymerartige Beschichtung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von polymeren Substraten mit einer langzeitstabilen, polaren Beschichtung, ein Verfahren zur Erhöhung der Benetzbarkeit bzw. Bedruckbarkeit von polymeren Substraten, wie insbesondere von Verpackungsfolien, Behältnissen und dergleichen aus polymeren Materialien, sowie eine beständige, polare, polymerartige Beschichtung eines Substrates, hergestellt mit dem erfindungsgemässen Verfahren.
- 10 Die Beschichtung von polymeren Substraten, wie insbesondere flexiblen Substraten, erfolgt unter anderem, um die Oberflächenbeschaffenheit bzw. das Aussehen des Polymers zu beeinflussen, oder um die Oberfläche sowohl mechanisch, physikalisch wie auch chemisch zu schützen. Sei dies, um die Haftung auf der
- 15 Oberfläche bzw. die Bedruckbarkeit zu erhöhen, die Oberfläche für weitere funktionale Beschichtungen vorzubereiten, Schutz gegen Abrieb oder Beschädigung zu gewährleisten, die Permeabilität von bestimmten Gasen oder Flüssigkeiten an der bzw. durch die Oberfläche des Substrates zu reduzieren bzw. zu verhindern,
- 20 oder um die chemische Beständigkeit des Substrates gegenüber bestimmten Chemikalien zu erhöhen.

- Für die Oberflächenbehandlung von polymeren Substraten, welche die Polarität bzw. Oberflächenspannung kurze Zeit erhöht, ist eine Vielzahl von Methoden bekannt, wobei grundsätzlich zwei
- 25 Verfahren vermehrt anzutreffen sind: Die Modifizierung der Oberfläche beispielsweise durch eine Korona-Entladung bei Atmosphärendruck oder durch einen Plasmaprozess bei reduziertem Druck.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungsverfahren für polymere Substrate vorzuschlagen, welches die bestehenden Nachteile nicht aufweist.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, das polymere Substrat mittels Plasmapolymerisation zu beschichten, wobei das in einem
5 Plasmareaktor für die Plasmapolymerisation verwendete Prozessgas wasserfrei bzw. wasserdampffrei ist und welches mindestens eine organische Verbindung enthält sowie ein anorganisches Gas und/oder Kohlenmonoxyd und/oder Kohlendioxyd und/oder Ammoniak
10 und/oder ein anderes N-haltiges Gas.

Bei der organischen Verbindung handelt es sich um eine Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche relativ niedermolekular ist bzw. welche bis zu maximal acht Kohlenstoffatomen aufweist, wodurch die Verbindung bei Raumtemperatur einen relativ hohen Dampf-
15 druck aufweist.

Bevorzugt verwendet werden Alkane, Alkene, Alkine (Azetylen), Polyene, ein- oder mehrwertige Alkohole, Karbonsäuren, Äther, Aldehyde und/oder Ketone. Dabei kann es sich um aliphatische, cykloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Verbindungen handeln.
20

Die Verwendung von Wasserdampf als Prozessgas in einer Gas-Entladung ist alles andere als ideal und muss vermieden werden. Im weiteren weist eine wasserhaltige Schicht eine tiefere chemische und thermische Beständigkeit auf, was sich auf die nach-
25 folgenden Verarbeitungsschritte sowie die Definiiertheit und Stabilität der Schichten negativ auswirken wird. Die erfindungsgemässe plasmapolymerisierte Schicht ist wasserfrei und so kompakt, dass sie zwar hydrophil ist, aber nahezu kein Wasser bei der Weiterverarbeitung aufnimmt.

Vor allem im Zusammenhang mit der Erhöhung der Haftung auf dem polymeren Substrat bzw. der Erhöhung der Bedruckbarkeit sind die beiden genannten Verfahren von Bedeutung. Allerdings hat sich bei Korona-Entladung gezeigt, dass die Bedruckbarkeit beispielsweise von polymeren Verpackungsfolien nur unmittelbar nach Durchführung der Behandlung gut ist und bereits nach einigen Stunden bis Tagen die Bedruckbarkeit wieder nachlässt.

Demgegenüber wird in einer Reihe von Dokumenten vorgeschlagen, mittels Niederdruckplasma-Verfahren das Polymer zu modifizieren oder zu beschichten, welche Beschichtung in der Regel hydrophil ist und eine gute Haftung bzw. Bedruckbarkeit ermöglicht. Diese bleibt aufgrund der Beschichtung praktisch unbeschränkt erhalten.

So wird beispielsweise in der JP-59-15569 sowie der PCT/AU89/00220 vorgeschlagen, mittels Plasmapolymerisation einer organischen Verbindung, zusammen mit ggf. einem Arbeitsgas sowie Wasser oder Wasserdampf, ein polymeres Substrat zu beschichten. Weiter wird in der WO95/04609 vorgeschlagen, die Oberfläche mittels Plasmapolymerisation einer organischen Verbindung bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd zu behandeln bzw. zu beschichten.

Zum einen weisen die aus dem Stand der Technik vorgeschlagenen Beschichtungen eine schlechte Haftung auf dem Substrat auf oder sind schlecht benetzbar. Die Verwendung von Peroxyd oder Wasser und Sauerstoff ist problematisch, weil das so erhaltene "Arbeitsgas" aggressiv ist und die Oberfläche des Substrates angreifen kann (Ätzen).

Aus diesem Grunde ist es in jedem Fall erfindungswesentlich, dass das für die Plasmapolymerisation verwendete Prozessgas bzw. Arbeitsgas wasserfrei bzw. wasserdampffrei ist. Durch die
Absenz von Wasser oder Wasserdampf mindestens im Prozessgas
5 kann auch in jedem Fall sichergestellt werden, dass im Arbeitsgas bzw. Gasgemisch ggf. keine Peroxydverbindungen enthalten sind, welche sich beispielsweise bei Verwendung von Wasser und Sauerstoff in der Plasmakammer bilden können.

Lediglich bei gleichzeitiger Verwendung von Sauerstoff und Wasserstoff im Prozessgas bzw. von sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen, wie beispielsweise Ethanol oder Methanol, ist es möglich, dass sich während des Prozesses Wasserdampf oder Peroxyd bildet, jedoch bilden sich lediglich Spuren dieser
Komponenten, welche in der Regel die Beschichtung nicht negativ
15 beeinflussen. Zudem ist die Bildung von Wasserdampf resp. Peroxyd voraussehbar bzw. steuerbar und somit limitiert.

Ein Vergleich mit den Beschichtungen, bekannt beispielsweise aus den drei oben erwähnten Dokumenten aus dem Stand der Technik, zeigt eine so hohe Hydrophilität der Schichten auf dem polymeren Substrat, so dass eine wesentlich bessere Bedruckbarkeit resultiert. Dies selbst bei einer Lagerung von mindestens
sechs Monaten. Es wird vermutet, dass diese Verbesserung der
Eigenschaften der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Beschichtungen auf den Umstand zurückzuführen ist, dass das im erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahren verwendete Prozessgas wasserfrei bzw. wasserdampffrei ist.
25

Für die Durchführung des erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahrens eignen sich im Prinzip sämtliche bekannten Plasmaverfahren, wie beispielsweise Mikrowellenentladung, Hoch- oder

Niederfrequenz-Entladung, DC-Magnetronentladung, Lichtbogenverdampfen, die Verwendung von Elektronenstrahl-Kanone etc. Auch eignet sich das erfindungsgemäss vorgeschlagene Verfahren für die Beschichtung sämtlicher bekannter, heute verwendeter polymerer Substrate, beispielsweise für die Herstellung von Verpackungsmaterialien, wie beispielsweise Polyethylen, Polyamid, Polypropylen, PMMA, PVC, Polyester wie PETP, PBTP, Polyimid, Polycarbonat etc. etc. Vorstellbar ist auch die Beschichtung von metallischen und keramischen Substraten. Die polare Schicht kann dann als Haftvermittler zwischen diesen Materialien und weiteren Schichten, wie beispielsweise Korrosionsschutzschichten, dienen oder den Verbund verschiedener Materialien ermöglichen, wie beispielsweise Metall/Polymer etc.

Mittels dem erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahren wird das genannte polymere Substrat mit einer polaren polymerartigen Beschichtung bzw. mit einer Plasmaschicht mit hoher Oberflächenspannung versehen, in welcher Beschichtung polare Gruppen eingebaut sind, wie beispielsweise Hydroxyl-, Karboxyl-, Karbonylgruppen (siehe Fig. 2a und 2b) oder NO_x-Gruppen, wodurch auf der Oberfläche dieser Beschichtung eine ausgezeichnete Haftung für polare funktionale Schichten und/oder polare Materialien erzielt werden kann, welche sich beispielsweise in einer sehr guten Bedruckbarkeit ausdrückt. Insbesondere Verpackungsmaterialien, Folien, Behältnisse, Flaschen, hergestellt aus den obgenannten polymeren Substraten, können somit wesentlich vereinfacht weiterverarbeitet werden. In der Regel reicht eine Beschichtung in der Grössenordnung von einigen nm aus, um diese erhöhte Haftung und Bedruckbarkeit zu erzielen.

Wie bereits erwähnt, können für die Durchführung des vorgeschlagenen Verfahrens an sich alle heute bekannten und üblichen

Niederdruckplasmaverfahren verwendet werden, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung dieser Verfahren an dieser Stelle verzichtet werden kann. Das zu beschichtende, beispielsweise flexible Substrat, wie beispielsweise eine Folie, ein Hohlkörper oder dergleichen, wird in eine Vakuumkammer eingebracht, in welche das Arbeitsgas, bestehend aus den erwähnten Komponenten, eingeführt wird. Wesentlich ist, wie bereits oben erwähnt, dass dieses Arbeitsgas wasser- bzw. wasserdampf- oder feuchtigkeitsfrei ist. Anschliessend wird mittels dem Plasmaverfahren eine plasmapolymersierte Schicht auf die Oberfläche des zu beschichtenden Materials abgeschieden.

Möglich ist es auch, ein Granulat bzw. Pulver erfindungsgemäss zu beschichten und anschliessend daraus einen polaren Film bzw. Körper herzustellen. (Lit. 2)

Die so mittels Plasmapolymersation erzeugte Beschichtung weist in der Regel eine Schichtdicke von wenigen nm auf, wie beispielsweise zwischen 1 und 100, vorzugsweise 5 bis 20 nm; sie kann aber auch wenige μm betragen. Selbstverständlich richtet sich die Schichtdicke nach den Anforderungen, ob zusätzlich zur Bedruckbarkeit auch ein Kratzschutz oder eine Antifog-Wirkung erreicht werden soll, wozu die erfindungsgemäss erzielte Beschichtung ebenfalls einen Beitrag leisten kann.

Auch das Verhältnis zwischen der anorganischen Gaskomponente, wie beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak oder Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd, und der organischen Verbindung hängt von den Eigenschaften ab, welche die Beschichtung aufzuweisen hat. Das Verhältnis kann stark variieren, je nachdem, welche Komponenten das Gasgemisch bzw. das Arbeitsgas enthält. In der Tabelle 1 sind ein paar Beispiele zusammengestellt. Zu-

sätzlich zu den genannten Komponenten können selbstverständlich weitere Bestandteile, wie insbesondere Edelgase, wie beispielsweise Argon, Helium etc., verwendet werden.

Als organische Verbindungen eignen sich insbesondere Alkane mit
5 einer Kettenlänge bis zu ca. acht Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan etc. Aber auch Alkene, wie Äthylen, Propylen etc., sind als organische Verbindungen geeignet.

Weiter geeignet sind Azetylen bzw. auf Azetylen aufgebaute Ver-
10 bindungen, wie die sogenannten Alkine.

Ebenfalls geeignet sind Polyene, d.h. Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen, wiederum mit bis zu ca. acht Kohlenstoffatomen.

Weiter geeignet sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol
15 etc. sowie mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise Ethylenglykol.

Ebenfalls geeignet sind ein- oder mehrwertige organische Säuren, Äther, Aldehyde und Ketone. Dabei kann es sich bei den geschilderten Kohlenwasserstoff-Verbindungen um aliphatische, cy-
20 kloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe handeln, wobei selbstverständlich alle die obgenannten Verbindungen auch substituiert sein können, wie beispielsweise durch Aminogruppen, Halogene, Ammoniak etc.

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll die vorliegende Erfin-
25 dung näher erläutert werden:

Beispiele: Stabile hydrophile Oberflächen durch plasmapolymersierte funktionale Schichten mit polaren Gruppen:

Bei einem Basisdruck von beispielsweise besser als 3×10^{-6} mbar wird ein Plasmareaktor mit dem Prozessgasgemisch geflutet, bis der gewünschte Prozessdruck erreicht ist, beispielsweise 1.6×10^{-2} mbar. In den vorliegenden Beispielen wurde dann eine

5 Mikrowellen-Entladung (2,45 GHz) gezündet, wobei die Prozessgase kontinuierlich zugeführt werden. Eine Schicht mit einem polaren Anteil von 41 % und einer Oberflächenspannung von 50 mN/m wurde mit einem Gasgemisch von 48 sccm (standard cubic cm pro minute) CO_2 , 12 sccm CH_4 und 12 sccm Ar erreicht, bei einer

10 Mikrowellen-Leistung von 62 Watt (Probe 10/PET). Das Substrat war eine 12 μm dünne PET-Folie oder eine 20 μm dünne Polypropylen-Folie (Probe 2/BOPP), stellvertretend für polymere Substrate. Eine Erhöhung des Prozessdruckes bis zu Atmosphärendruck wird zu einer höheren Depositionsrate führen und ist zur Zeit

15 Stand der Optimierung der Beschichtungen. In der Tabelle 1 ist zudem ersichtlich, dass mit der Variation der Leistung und der Prozessgasmischung die gewünschte Oberflächenspannung für das entsprechende Substrat erreicht werden kann. Der Vergleich der verschiedenen Gasgemische in Tab. 1 zeigt, dass das Gasgemisch

20 einen grösseren Einfluss auf die Hydrophilität hat, als die Variation der dem Plasma zugeführten Leistung um 80 Watt. In Tabelle 1 sind die Beschichtungen angeführt, welche zwischen Juli und Oktober 1997 hergestellt worden sind und für welche im Januar 1999 nochmals die Oberflächenspannung gemessen wurde.

25 Bei keinen der Beschichtungen wurde nach 12 Wochen eine tiefere totale Oberflächenspannung als 45 mN/m gemessen, was für die folgenden Verarbeitungsschritte in der Produktion von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Probe 1/PET wurde am 16. Juli 1997 hergestellt, wobei die Oberflächenspannung nach 6 Monaten

30 immer noch 47 mN/m aufweist und nach 18 Monaten 49 mN/m. Im Ge-

gensatz dazu wurde bei der Korona-Behandlung und der Oberflächenmodifikation mit Niederdruckplasmen (mit sauerstoff- und/oder stickstoffhaltigen Prozessgasen) nach ein paar Wochen keine so hohe Oberflächenspannung gemessen. Gemäss Literatur
5 erfolgt die Umstrukturierung der plasmamodifizierten Oberfläche in den ersten drei Wochen nach der Behandlung (Lit. 1). Nachdem nun während mehr als 18 Monaten die Stabilität der hydrophilen Schicht verfolgt wurde, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass der stabile Zustand erreicht ist, da sich die Oberflächen-
10 spannung und die Polaritätswerte der Beschichtungen nach ca. zwei Monaten nur noch unwesentlich änderten, wie beispielsweise auch aus Fig. 3 erkennbar.

Die chemische Struktur der hydrophilen Schichten ist in den beiliegenden Figuren 2a und 2b ersichtlich. Die beiden Figuren
15 2a und 2b zeigen XPS-Spektren (= X-Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) von C(1s), der Proben 8 und 10 (PET) aus Tabelle 1. Dabei sind die jeweils in den Figuren 2a und 2b dargestellten Flächenbereiche repräsentativ für die folgenden Bindungen: 1 für O-C=O; 3 für C=O; 5 für C-O; 7 für C-H. C-O-Bindungen
20 sind vorhanden in Alkohol und Äther; C=O in Ketonen und Aldehyden sowie O-C=O in Estern und Karboxylsäuren.

In Fig. 2a ist der Flächenanteil 1 6,5 %, der Flächenanteil 3 8,9 %, der Anteil 5 20,1 % sowie der Flächenanteil 7 64,5 %. Der totale Anteil Kohlenstoff beträgt 76,2 % sowie derjenige
25 von Sauerstoff 23,8 %. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff beträgt somit 76,2 : 23,8.

In Fig. 2b ist der Flächenanteil 1 15,4 %, von Fläche 3 2,6 %, von Fläche 5 20,0 % sowie von Fläche 7 61,9 %. Der Anteil C(1s)
30 beträgt 70,0 % sowie der Anteil O(1s) 30,0 %.

Die XPS (X-Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)-Resultate zeigen, dass die polare Oberfläche der Probe 10/PET im Vergleich zur Probe 8/PET 6 at% mehr Sauerstoff enthält und dieser vorwiegend in Ester- und Karboxylverbindungen vorliegt. (Der Wasserstoff kann mit dieser Methode nicht detektiert werden). Bei beiden Proben (8/PET und 10/PET) ist ein Fünftel des Sauerstoffs als Alkohol oder Ether gebunden. Die höhere Polariät (polarer Anteil/totale Oberflächenspannung) von 41 % (Probe 10/PET) ist im Vergleich zu 33 % (Probe 8/PET) demzufolge mit einer höheren Oxidation der Kohlenstoffatome ($O-C=O$) zu begründen.

Mittels den vorab beispielsweise beschriebenen Verfahren wurde eine Reihe von PET- und BOPP-Folien beschichtet, von deren Beschichtung anschliessend die totale Oberflächenspannung sowie die Polarität bestimmt worden sind. Die Beschichtungsparameter sowie die Resultate der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

PET: Polyethylenterephthalat-Folie 12 μm dick

BOPP: Biaxial orientiertes Polypropylen 20 μm dick

Die Benetzbarkeit sämtlicher in Tabelle 1 angeführter Beschichtungen bzw. sämtlicher Proben beträgt zwischen 20 und 63 mN/m (nach DIN-EN 828 (Entwurf)). In bezug auf die in Tabelle 1 zusammengefassten Beispiele von erzeugten Schichten ist wichtig hervorzuheben, dass die so erzeugten Schichten polar bleiben. Nachweislich bleiben diese während mindestens zwölf Monaten polar, woraus vermutlich geschlossen werden kann, dass diese Schichten über Jahre stabil bleiben.

- 11 -

Die vorangehend beispielsweise beschriebenen Versuchsbedingungen dienen lediglich dazu, den Grundgedanken der vorliegenden Erfindung näher zu erläutern. Selbstverständlich ist es möglich, bei den unterschiedlichsten Bedingungen und auf den verschiedensten Substraten gemäss dem erfindungsgemäss definierten Verfahren plasmapolymerisierte Beschichtungen herzustellen. Das Beschichten (irgendeine funktionale Schicht, welche eher polarer Natur ist), Bedrucken, Laminieren (Kleben - Haftung zu polaren Klebern) wird auf einer so polaren Oberfläche für neue Druckmittel und Klebstoffe, welche auf dem Lösungsmittel Wasser basieren, ermöglicht. Um die Oberflächenspannung zusätzlich zu stabilisieren, sind Dotierungen der Beschichtung mit anorganischen Anionen (Stickstoff, Fluor, etc.) sowie anorganischen Kationen (Metalle sowie Metalloxyde) vorgesehen. Dadurch können auch weitere Eigenschaften, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit der Schicht für die Produktanforderung entsprechend eingestellt werden.

Erfindungswesentlich ist, dass die für die Plasmapolymerisation verwendeten Arbeitsgase wasserfrei bzw. wasserdampf- oder feuchtigkeitsfrei sind.

(Lit. 1): Thomas R. Gengenbach et al., "Concurrent Restructuring and Oxidation of the Surface of n-Hexane Plasma Polymers During Aging in Air", Plasmas and Polymers, Vol. 1, No. 3, 1996, S. 207 - 228.

(Lit. 2): J. Messelhäuser, S. Berger, "Plasmamodifizierung von pulverförmigen Kunststoffen", 7. bundesdeutsche Fachtagung, 13. - 14. März 1996, Rub-Bochum, S. 39 ff.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einer polaren Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mittels Plasmapolymerisation erfolgt, wobei das verwendete Prozessgas im wesentlichen wasserfrei bzw. wasserdampffrei ist und mindestens eine organische Verbindung sowie zusätzlich ein anorganisches Gas und/oder Kohlenmonoxyd und/oder Kohlendioxyd und/oder Ammoniak und/oder Stickstoff und/oder ein anderes stickstoffhaltiges Gas enthält.
2. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein polymeres Substrat, wie insbesondere ein flexibles Substrat, beschichtet wird.
3. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Gas Sauerstoff, Stickstoff, ein Halogen, Wasserstoff und/oder ein Edelgas ist.
4. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gasgemisch eine organische Verbindung sowie Kohlenmonoxyd und/oder Kohlendioxyd und/oder Ammoniak und/oder Stickstoff und/oder ein anderes stickstoffhaltiges Gas enthält.
5. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung eine Kohlenwasserstoff-Verbindung mit bis zu maximal acht Kohlenstoffatomen verwendet wird.
6. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil organische Verbindung im Gasgemisch zwischen 5 bis 90 Volumen% beträgt.

- 13 -

7. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkan verwendet wird, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan und/oder Hexan.
8. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung ein Alken verwendet wird, wie Äthylen, Butylen, Propylen, Isopropylen etc.
9. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Prozessgas zusätzlich Ammoniak, Stickstoff oder irgendein anderes stickstoffhaltiges Gas enthält.
10. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung Azetylen bzw. ein Derivat des Azetylens verwendet wird.
11. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung ein Polyen, ein ein- oder mehrwertiger Alkohol, eine ein- oder mehrwertige Karbonsäure, Äther, Aldehyd und/oder ein Keton verwendet wird.
12. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein aliphatischer, aliphatisch-zyklischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoff verwendet wird.
13. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine substituierte Kohlenwasserstoff-Verbindung als organische Verbindung verwendet wird.

- 14 -

14. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Fluor-, Stickstoff- oder Schwefel-substituierte Kohlenwasserstoffverbindung als organische Verbindung verwendet wird.

5 15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Beschichtung von Verpackungsmaterialien, wie insbesondere Folien, Flaschen, Behältnissen und dergleichen.

16. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 14 für die Beschichtung von keramischen oder metallischen
10 Substraten sowie von Substraten, bestehend aus verstärkten Polymeren, wie insbesondere mit keramischen Fasern, Glasfasern, Polymerfasern und/oder Kohlenstofffasern-verstärkten Polymeren.

17. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Erzeugung einer Beschichtung auf einem Substrat, wie
15 einem Polymer, einem keramischen, metallischen Substrat oder einem Substrat, bestehend aus faserverstärktem Polymer für das Verkleben zu Verbundwerkstoffen.

18. Beschichtung eines polymeren Substrates, hergestellt mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung polar ist und
20 Hydroxyl-, Karboxyl-, Karbonyl-Gruppen und/oder NO_x-haltige Gruppen beinhaltet und langzeitstabile hydrophile Eigenschaften aufweist.

19. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis
25 14 zum Beschichten eines Pulvers bzw. eines Granulates, um aus diesem Pulver bzw. Granulat anschliessend einen polaren Film bzw. einen polaren Formkörper herzustellen.

- 15 -

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver bzw. Granulat insbesondere im wesentlichen aus einem Polyestermaterial besteht.

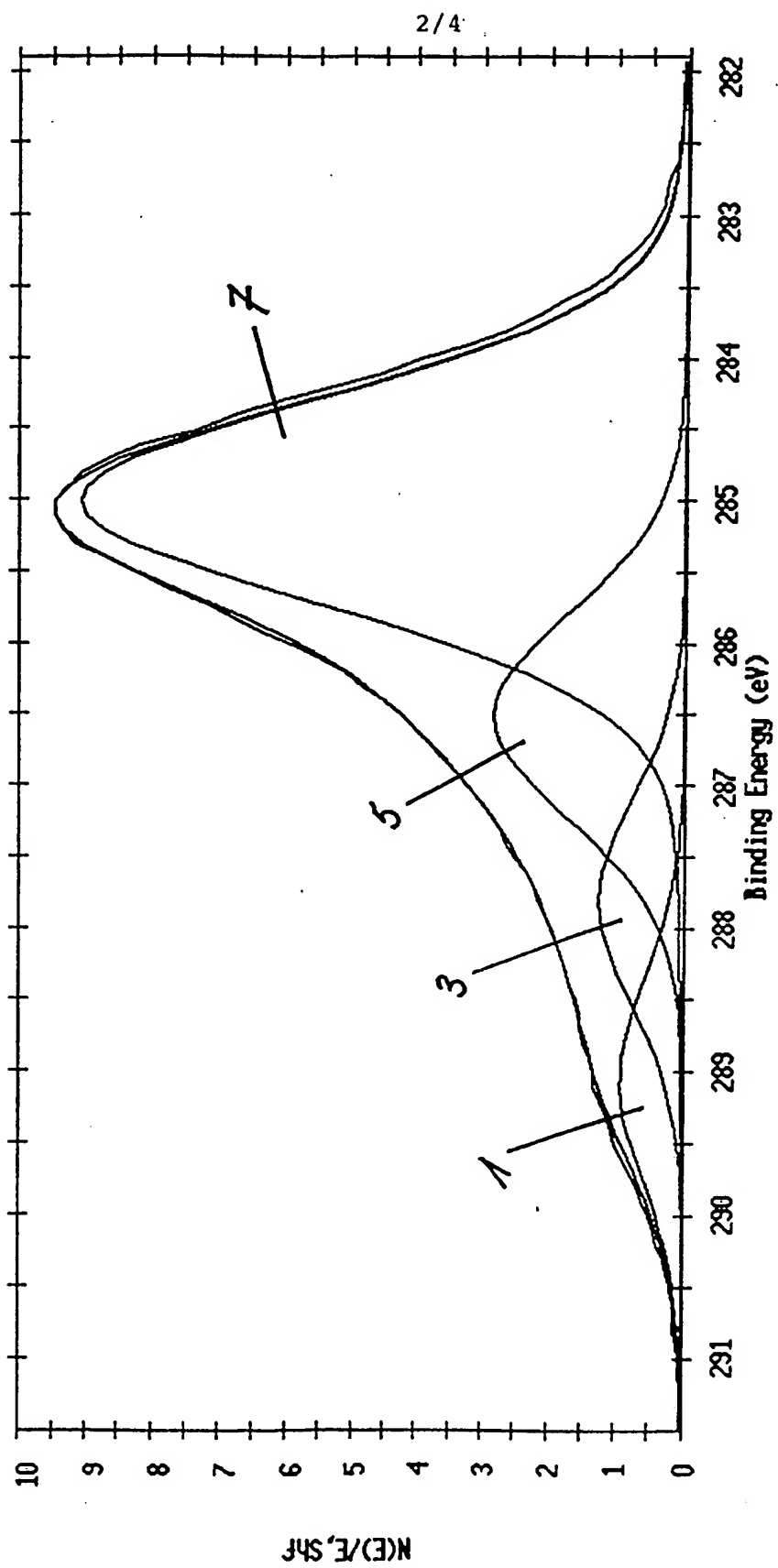


Fig. 2a

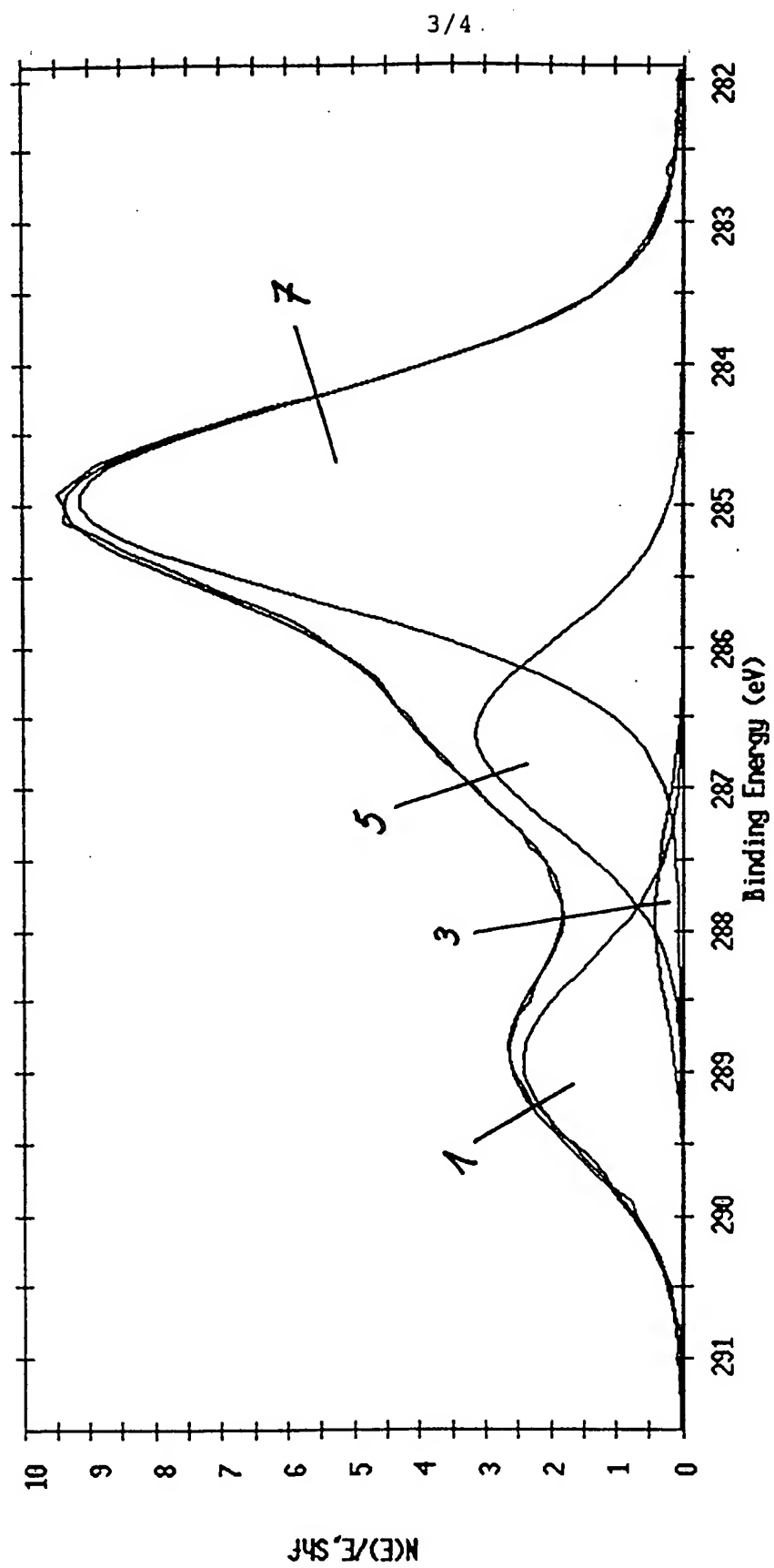


Fig. 2b

4 / 4

Polare Oberflächen

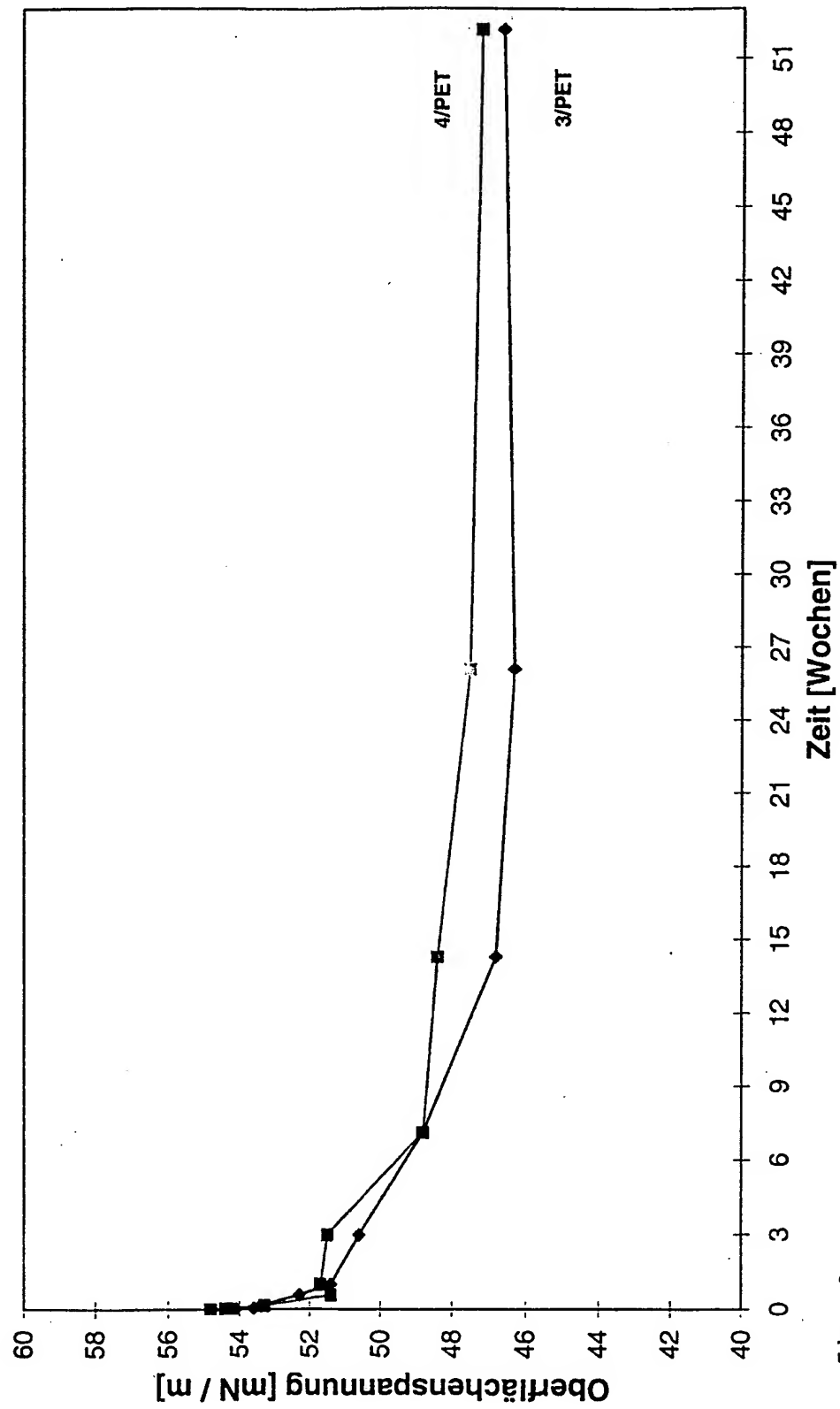


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. J. Application No

PCT/CH 99/00050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 39 08 418 A (PLASMA ELECTRONIC GMBH) 20 September 1990 see the whole document ---	1-6, 8-15, 17, 18
X	WO 96 18498 A (ADVANCED SURFACE TECH INC) 20 June 1996 see page 12, line 31; claims; examples ---	1-5, 7-20
X	US 4 312 575 A (PEYMAN GHOLAM A ET AL) 26 January 1982 see the whole document ---	1-3, 5, 7, 8, 10, 12-14, 17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1999

Date of mailing of the international search report

21/06/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/CH 99/00050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 41 805 A (RHEIN BONAR KUNSTSTOFF TECHNIK ; PLASMA ELECTRONIC GMBH (DE)) 24 June 1993 see column 6, line 11 - line 32; claims; examples ----	1-6,8,9, 17-19
X	WO 92 10310 A (ELF AQUITAINE) 25 June 1992 see the whole document ----	1-5, 7-10,12, 15,17
X	WO 97 01656 A (BEHR GMBH & CO ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); JUNG MATTHIAS (DE);) 16 January 1997 see page 10, line 13 - line 33; claims; examples ----	1,3-5,8, 12-14, 16,18
X	EP 0 593 988 A (BAYER AG) 27 April 1994 see the whole document ----	1-6,8,9, 11,17,18
X	DE 42 34 521 C (CARBONE AG) 24 February 1994 see the whole document ----	1-9,11, 12,17,18
X	US 3 397 132 A (WOLINSKI LEON EDWARD) 13 August 1968 see the whole document -----	1,3-5, 7-9, 11-14, 16-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/CH 99/00050

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3908418	A	20-09-1990	NONE	
WO 9618498	A	20-06-1996	US 5700559 A EP 0871566 A JP 10511047 T US 5837377 A US 5807636 A	23-12-1997 21-10-1998 27-10-1998 17-11-1998 15-09-1998
US 4312575	A	26-01-1982	NONE	
DE 4141805	A	24-06-1993	NONE	
WO 9210310	A	25-06-1992	FR 2670495 A AT 120106 T DE 69108411 D DE 69108411 T EP 0561992 A ES 2073284 T	19-06-1992 15-04-1995 27-04-1995 19-10-1995 29-09-1993 01-08-1995
WO 9701656	A	16-01-1997	DE 19523208 A EP 0835332 A	02-01-1997 15-04-1998
EP 0593988	A	27-04-1994	DE 4235300 A JP 6219868 A	21-04-1994 09-08-1994
DE 4234521	C	24-02-1994	AT 157903 T DE 59307322 D EP 0593011 A JP 6277471 A US 5558776 A	15-09-1997 16-10-1997 20-04-1994 04-10-1994 24-09-1996
US 3397132	A	13-08-1968	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Les Aktenzeichen

PCT/CH 99/00050

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B05D7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 39 08 418 A (PLASMA ELECTRONIC GMBH) 20. September 1990 siehe das ganze Dokument ----	1-6, 8-15, 17, 18
X	WO 96 18498 A (ADVANCED SURFACE TECH INC) 20. Juni 1996 siehe Seite 12, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele ----	1-5, 7-20
X	US 4 312 575 A (PEYMAN GHOLAM A ET AL) 26. Januar 1982 siehe das ganze Dokument ----- -/-	1-3, 5, 7, 8, 10, 12-14, 17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen

PCT/CH 99/00050

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 41 805 A (RHEIN BONAR KUNSTSTOFF TECHNIK ;PLASMA ELECTRONIC GMBH (DE)) 24. Juni 1993 siehe Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 32; Ansprüche; Beispiele ---	1-6,8,9, 17-19
X	WO 92 10310 A (ELF AQUITAINE) 25. Juni 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-5, 7-10,12, 15,17
X	WO 97 01656 A (BEHR GMBH & CO ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE); JUNG MATTHIAS (DE);) 16. Januar 1997 siehe Seite 10, Zeile 13 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiele ---	1,3-5,8, 12-14, 16,18
X	EP 0 593 988 A (BAYER AG) 27. April 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-6,8,9, 11,17,18
X	DE 42 34 521 C (CARBONE AG) 24. Februar 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-9,11, 12,17,18
X	US 3 397 132 A (WOLINSKI LEON EDWARD) 13. August 1968 siehe das ganze Dokument -----	1,3-5, 7-9, 11-14, 16-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/CH 99/00050

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3908418 A	20-09-1990	KEINE	
WO 9618498 A	20-06-1996	US 5700559 A EP 0871566 A JP 10511047 T US 5837377 A US 5807636 A	23-12-1997 21-10-1998 27-10-1998 17-11-1998 15-09-1998
US 4312575 A	26-01-1982	KEINE	
DE 4141805 A	24-06-1993	KEINE	
WO 9210310 A	25-06-1992	FR 2670495 A AT 120106 T DE 69108411 D DE 69108411 T EP 0561992 A ES 2073284 T	19-06-1992 15-04-1995 27-04-1995 19-10-1995 29-09-1993 01-08-1995
WO 9701656 A	16-01-1997	DE 19523208 A EP 0835332 A	02-01-1997 15-04-1998
EP 0593988 A	27-04-1994	DE 4235300 A JP 6219868 A	21-04-1994 09-08-1994
DE 4234521 C	24-02-1994	AT 157903 T DE 59307322 D EP 0593011 A JP 6277471 A US 5558776 A	15-09-1997 16-10-1997 20-04-1994 04-10-1994 24-09-1996
US 3397132 A	13-08-1968	KEINE	